一般化されたmaster equationと不可逆性

早大理工　清　水　敏　寛

（11月25日受理）

§1　序　論

従来，力学の方程式であるLiouvilleの式から不可逆性を示すmaster equation（kinetic equation）を導くためには，coarse－graining，time smoothing等が必要であると思われていた。ところがvan Hove はその様な操作を用いないで，master euation を導くことに成功した。初めvan Hove はmaster equation を導くための条件として（I）unperturbed Hamiltonianの固有値は連続でなければならない，（II）摂動はdiagonal singularityをもたなければならないと主張した。しかしその後，これらの仮定は必ずしも必要でないことを示した。[2)] 又Janner[3)], Swenson[4)]は Interference termについても同様にmaster equationを導けることを示した。

一方Zwanzig[5)], Prigogine and Résibois[6)]は統計作用素（statistical operator，density matrix）を使って一般化されたmaster equationを導いた。そこでは次の様な仮定並びに操作を用いている。まずunperturbed Hamiltonianを対角化する表示で，統計作用素ρについてのvon Neumannの式をρのdiagohal part ρ_d について閉じた方程式にする。その時，摂動は同一表示でnon－diagonal であることが不可逆性を出すための必要条件であった。これらの一般化されたmaster equationは，いくつかの問題については確かに不可逆性を記述しているが，形式論にとどまり，一般的に不可逆性を記述しているかどうかは明らかでない。そこでこの方程式が一般的に不可逆性を示していることを証明することが我々の目的の一つである。従来のPauli型のmaster equation[1), 7), 13)]と一般化されたmaster equation[2)−6)]の大きな違いは，前者がMarkov 性を示すのに対し，後者はnon-Markov 性

を示すということである。その結果として前者は解が単調に一定値に近づくのに対し，後者の解は振動しながら一定値に近づく。[8)]

力学例えばLiouvilleの方程式をreduce して得られたmaster equationが“不可逆性を示す”という時の不可逆性の定義はあいまいである。普通不可逆性とは，熱力学的なエントロピーが増大することをもって定義とする。しかし非平衡状態でのエントロピーを定義しない限り，不可逆過程を簡単に定義することはできない。Boltzmannは不可逆性を説明するためにH－関数を導入した。これは分布関数で定義され熱力学的平衡にとらわれないので，我々もこの様な立場から，非平衡状態でのエントロピーを情報理論[9)]を使って考える。この見地から一般化されたmaster equationを導く際に必要であった条件，即ち，（i）摂動はnon－diagonal でなければならない，（ii）$t=0$（初期時刻）で統計作用素ρはdiagonal でなければならないという条件の物理的意味を明らかにする。

まず§2では情報理論によるエントロピーの定義，及びvon Neumaunの観測の理論と不可逆性[10)]について簡単に述べ，§3では一般化されたmaster equation と不可逆性の関係について調べる。

§2　情報理論とエントロピー

ある物理量Aは簡単のために不連続な値（A_1, $A_2 \cdots\cdots A_n$）のいづれかをとるものとする。Aの平均値$\langle A\rangle$がわかっている時，AがA_i をとる確率P_i を決定する方法を考える。まずP_i は次式を満たさなければならない。

$$\sum_i P_i = 1 \tag{2.1}$$

$$\sum_i A_i P_i = \langle A\rangle \tag{2.2}$$

次に（2.1）（2.2）式を満す任意のP_i について情報理論のエントロピーS_1を定義する。

$$S_I = -\sum_i P_i \log P_i \tag{2.3}$$

さて（2.1）（2.2）式を満すPi はいろいろ考えられるが，Jaynes[9] に従ってエントロピー S_I を最大にするように P_i を決定するのが自然であろう。この時 S_I を最大にする P_i は次の様に書ける。

$$P_i = \frac{1}{Z(\lambda)} \exp[-\lambda A_i] \tag{2.4}$$

ここで

$$Z(\lambda) = \sum_i \exp[-\lambda A_i] \tag{2.5}$$

λは次式から決定される。

$$\langle A \rangle = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \log Z(\lambda) \tag{2.6}$$

この時エントロピー S_I は最大値 S_e をとる。

$$(S_I)_{max} \equiv S_e = \log Z(\lambda) + \lambda \langle A \rangle \tag{2.7}$$

定義より明らかに

$$S_I \leq S_e \tag{2.8}$$

ここで等号が成り立つのは，P_i が（2.4)式で表わされる時のみである。確率（2.4）を使って計算された平均値が熱力学的な観測値と一致するという仮定をする。即ち $k \equiv 1$ とする時" S_e が熱力学的なエントロピーと一致する"という物理的仮定をする。[9] この仮定を認めると，S_e が増大することをもって不可逆性の定義とすることは自然である。

次に（2.3）式で定義されたエントロピー S_I と量子力学的に見た観測との関係を考える。統計作用素 ρ をもった系で物理量Aを測定すると次の様なことがおこる。Aの固有ベクトルを $|\alpha\rangle$，その固有値を A_α とすると，ρ は一般にこの α ー表示で次の様になる。

$$\rho=\sum_{\alpha}|\alpha\rangle P_{\alpha}^{A}\langle\alpha| + {}_{\alpha}\sum_{\alpha'}|\alpha\rangle P_{\alpha\alpha'}^{A}\langle\alpha'| \qquad (2.9)$$

そこで ρ の diagonal part を ρ_{d}^{A} で表わすと，Aの平均値 $\langle A\rangle$ は

$$\langle A\rangle=\mathrm{Tr}\,[A\rho]=\mathrm{Tr}\,[A\rho_{d}^{A}]=\sum_{\alpha}A_{\alpha}P_{\alpha}^{A} \qquad (2.10)$$

そしてAを測定した後では，その系の統計作用素は次の様になる。[10]

$$\rho=\sum_{\alpha}|\alpha\rangle P_{\alpha}^{A}\langle\alpha|=\rho_{d}^{A} \qquad (2.11)$$

さらに統計作用素（2.11)をもつ系でAを測定すると，再び平均値（2.10）が得られ，統計作用素（2.11)は測定の後でも変わらない。その時エントロピー S_I は（2.3）式によって次式で与えられる。

$$S_{I}^{A}=-\sum_{\alpha}P_{\alpha}^{A}\log P_{\alpha}^{A}=-\mathrm{Tr}\,[\rho\log\rho] \qquad (2.12)$$

ところが同じ系でAと commute しない物理量Bを測定すると，事情は異なってくる。Bの固有ベクトルを $|\beta\rangle$，その固有値を B_{β} とすると，(2.11)式の ρ は β 表示で次の様に書ける。

$$\rho=\sum_{\beta}|\beta\rangle\langle\beta|\left(\sum_{\alpha}|\langle\beta|\alpha\rangle|^{2}P_{\alpha}^{A}\right)+{}_{\beta}\sum_{\beta'}|\beta\rangle\langle\beta'|\left(\sum_{\alpha}\langle\beta|\alpha\rangle P_{\alpha}^{A}\langle\alpha|\beta'\rangle\right)$$

$$=\sum_{\beta}|\beta\rangle P_{\beta}^{B}\langle\beta|+{}_{\beta}\sum_{\beta'}|\beta\rangle P_{\beta\beta'}^{B}\langle\beta'| \qquad (2.13)$$

上式は P_{β}^{B}, $P_{\beta\beta'}^{B}$ の定義式である。ここで次の事を注意しておく。もし

$$\sum_{\alpha}P_{\alpha}^{A}=1$$

ならば

$$\sum_{\beta}P_{\beta}^{B}=\sum_{\beta}\sum_{\beta}|\langle\beta|\alpha\rangle|^{2}P_{\alpha}^{A}=\sum_{\alpha}P_{\alpha}^{A}=1$$

(2.13)式において，β 表示で ρ の diagonal part を ρ_{d}^{B} とすると，Bの平

均値＜Ｂ＞は

$$\langle B\rangle = \mathrm{Tr}\,[B\rho] = \mathrm{Tr}\,[B\rho_d^B] = \sum_\beta B_\beta P_\beta^B \qquad (2.1\,4)$$

となり，Ｂを測定した後で統計作用素は（2.1 3）から次式に変化する。

$$\rho = \sum_\beta |\,\beta\rangle P_\beta^B \langle\beta\,| = \rho_\alpha^B \qquad (2.1\,5)$$

又その時エントロピーS_I は

$$S_I^B = -\sum_\beta P_\beta^B \,\ell og\, P_\beta^B = -\mathrm{Tr}\,[\rho_\alpha^B \,\ell og\, \rho_\alpha^B] \qquad (2.1\,6)$$

以上のことから明らかなように，統計作用素は任意の物理量について，その期待値を計算することができる。しかしある統計作用素ρをもった系で，Ｂを測定した場合と，まずＢと交換しないＡを測定し，次いでＢを測定した場合とでは，Ｂの平均値は異なる。

さてAppendix で証明されるように，ρ_d をある表示でのρの diagonal part とすると次の式が成り立つ。

$$-\mathrm{Tr}\,[\rho_d \,\ell og\, \rho_d] \geq -\mathrm{Tr}\,[\rho \,\ell og\, \rho] \qquad (2.1.7)$$

ここで等号は$\rho \equiv \rho_d$ の時である。この式と（2.1 2）（2.1 6）式を使うと次式が成立する。

$$S_I^B \geq S_I^A \qquad (2.1\,8)$$

ここで等号は〔Ａ，Ｂ〕＝０の時のみである。

すなわち，互いに交換しない２つの物理量を続いて測定した場合には，情報量が失なわれる。これは（2.1 3）式で off − diagonal part を捨てたこと，言いかえるとＡの情報量の一部を捨てたことによる。

S_{can} を次式で定義すると

$$S_{can} \equiv -\mathrm{Tr}\,[\rho \,\ell og\, \rho] \qquad (2.1\,9)$$

S_I は上で見たように ρ の diagonal part だけで表わせるので（2.1 7）式は次の様に書ける。

$$S_I \geq S_{can} \tag{2.20}$$

（2.8） 式とまとめて書くと

$$S_e \geq S_I \geq S_{can} \tag{2.21}$$

ここで最初の等号が成立するのは P_i が（2.4）式で表わせる時のみであり，後の等号が成り立つのは $\rho \equiv \rho_d$ 即ち ρ が diagonal part しかもたない時である。

ところで確率の見方には２通りある。[9] 一つは subjective な見方，即ち確率を導入するのは我々の理論が不完全であり，知識が不十分であることに依るのだという見方である。もう一方は objective な見方，即ち自然現象そのものが確率的であり，確率を導入するのは，我々の理論の不完全性によるのではないという見方である。上に述べた観測の前後で統計作用素が（2.1 3）から（2.1 5）へ移るという見方は objective な見方である。もしこの現象を subjective な見方をすると次の様になる。現在の量子力学の理論は不完全であって，実際には hidden parameter が存在して，それを使えば系の状態を確率を使わずに完全に記述できる。そこで観測の過程も完全に古典力学の様に記述できるので情報量は変化しないはずである。しかし現在の量子力学の解釈の仕方は objective なものであるので我々もそれに従うことにする。

§３　一般化された master equation と不可逆性

Zwanzig[5], Prigogine and Resibois[6] は独立に von Neumann の式から一般化された master equntion を導いた。両者の master equation の同等性は ref (1 1)で証明されている。ここでは Zwanzig の導き方を簡単に述べる。

考えている系の Hamiltonian $H = H_0 + H'$ の下で統計作用素 ρ は次の von

Nenmann の式に従う。

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H, \rho(t)] = \hbar L \rho(t) \qquad (3.1)$$

ここでLはLiouville operator である。

unperturbed Hamiltonian H_0 を対角化する表示で，初期条件 $\rho(0)$ は diagonal であり，摂動 H' は off − diagonal であるという仮定の下で，$\rho_d(t)$ ($\rho(t)$ a diagonal part）に関する次の様な閉じた方程式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_d(t) = -\int_0^t ds \ PLe^{-is(1-P)L}(1-p) L \rho_d(t-s) \qquad (3.2)$$

これが一般化されたmaster equationである。(3.2)式の中でPは右側にくるoperator のdiagonal partをとるという意味のprojection operator である。この式から明らかなように $\rho_d(t)$ は non − Markov 性を示す。

さて以下では，この一般化されたmaster equationが不可逆性を示すことを証明する。まず初期条件 $\rho(0)$ が diagonal であることは，次の様に考えられる。初期の時刻 $t=0$ でこの系において，ある物理量Aを測定すると，Aの平均値 $\langle A \rangle$ が求まる。そこでこの結果をもとにして，§2で述べたような手続きで S_I を最大にする統計作用素 $\rho(0)$ を作ると次の様になる。以下で用いる表示はAをdiagonal にする表示に限るものとする。

$$\rho(0) = \sum_\alpha |\alpha\rangle P_d \langle\alpha| = \sum_\alpha |\alpha\rangle \frac{1}{Z(\lambda)} e^{-\lambda A\alpha} \langle\alpha| \qquad (3.3)$$

ここで $Z(\lambda)$，λ は（2.5）（2.6)式と同じように定義される。(3.3)式から明らかなように $\rho(0)$ は diagonal である。即ちこの様に初期の時刻で $\rho(0)$ を決定すれば（3.2)式を導くときに必要であった初期条件を満す。又 $t=0$ では§2で定義した $S_I(0)$ $S_e(0)$, $S_{can}(0)$ はすべて等しい。

$$S_e(0) = S_I(0) = S_{can}(0) \qquad (3.4)$$

次に（3.1）式のHamiltonian Hがoff − diagonal partを含むか否か2

つの場合に分けて考える。

まずHがoff-diagonal partを含むならば，時刻t（＞0）で$\rho(t)$はdiagonal part も含み，

$$\rho(t)=\rho_d(t)+\rho_n(t) \qquad (3.5)$$

時刻tでAを測定すると，Aの平均値は次式で与えられる。

$$\langle A(t)\rangle=\mathrm{Tr}[A\rho(t)]=\mathrm{Tr}[A\rho_d(t)] \qquad (3.6)$$

そこで

$$S_I(t)=-\mathrm{Tr}[\rho_d(t)\log\rho_d(t)]>-\mathrm{Tr}[\rho(t)\log\rho(t)]=S_{can}(t) \qquad (3.7)$$

$t=0$で$\rho(0)$が$S_I(0)$を最大にする統計作用素であっても，一般に（3.5)式の$\rho_d(t)$が$S_I(t)$を最大にするとは限らない。そこで測定値（3.6)をもとにして，$S_I(t)$を最大にする統計作用素をつくると，

$$\rho(t)=\sum_\alpha|\alpha\rangle\frac{1}{Z(\lambda_t)}e^{-\lambda_t A\alpha}\langle\alpha| \qquad (3.8)$$

ここで

$$Z(\lambda_t)=\sum_\alpha\exp[-\lambda_t A\alpha] \qquad (3.9)$$

λt は次式から決定される。

$$\langle A(t)\rangle=\mathrm{Tr}[A\rho_d(t)]=-\frac{\partial}{\partial\lambda_t}\log Z(\lambda_t) \qquad (3.10)$$

この時

$$[S_I(t)]_{max}\equiv S_e(t)=\log Z(\lambda_t)+\lambda_t\mathrm{Tr}[A\rho_d(t)] \qquad (3.11)$$

故に

$$S_e(t)\geq S_I(t)>S_{can}(t) \qquad (3.12)$$

$\rho(t)$は$\rho(0)$から unitary 変換で得られるので

$$S_{can}(t) = S_{can}(0) \qquad (3.13)$$

(3.4) (3.12)そして (3.13)から次式が結論される。

$$S_e(t) > S_e(0) \qquad (3.14)$$

§2で定義した意味でこれは不可逆性を示している。(3.14)式において $S_e(t)$ は単調増大を意味していない。即ち時刻0とtの間で $S_e(t)$ がどんな振舞をするかは，(3.2)式を $\rho_d(t)$ について解くことによって調べられる。一般に (3.2)式の解は damped oscillationsを示す[8]ので (3.14)式の $S_e(t)$ は振動しながら増大することが推測される。しかし観測をしなければ $S_e(t)$ は求められないし，観測をすると系の統計作用素を変化させるので，この振舞は物理的に意味がない。ところが古典力学では観測は系に影響を与えないので，分布関数 $f(x, p, t)$ を rednce して得られた $f_1(p, t)$ から作った$S_I(t)$に対応する量 $-\int f_1(p, t) \log f_1(p, t) dp$ の時間変化を考えることは意味がある。簡単なmodelについて，Hobson[12]はこの量が振動しながら一定値に近づくことを示している。

非平衡状態でのエントロピーは $S_I(t)$ よりもむしろ$S_e(t)$と定義すべきである。実際に観測されるのは $\rho_d(t)$ ではなく $\langle A(t) \rangle$ なのであるから，そのデータをもとにして計算された (3.11)式の $S_e(t)$ を非平衡状態のエントロピーと定義するのは自然である。

次にHが diagonal part だけしか含まない場合には，(3.1)式は

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = 0 \qquad (3.15$$

である。よって$\rho(t)$は変化しない。そこで

$$S_e(t) = S_e(0)$$

即ちこの場合には可逆である。以上のことから明らかな様に，Hamiltonian Hの中にoff-diagonal partが存在することは，観測によって情報量を失なわせる効果を与える。言いかえると，時刻0，tで同じ量Aを測定していながら，Aと交換可能でない量を測定しているのと同じ効果を与える。故に一般化されたmaster equationが不可逆性を示すためには，Hの中のoff-diagonal partと観測が必要である。

さて時刻tでAを観測した後で統計作用素はどうなるか。即ち（3.5)式の$\rho_d(t)$となるのか，それとも（3.8)式で表わせるのか。力学的に考える限り（3.5)式の$\rho_d(t)$によって表わせる。しかし（3.8)式で表わせるという考え方はvan Kampen[13]がcoarse-grainingを使ってmaster equationを出す時のredistributionの考え方に対応している。観測をする度に，統計作用素をその測定値から得られた$S_I(t)$を最大にする統計作用素で置きかえていくと$S_e(t)$は単調に増大する。（3.5)式の$\rho_d(t)$で表わした場合には，単調性は言うことができない。

§4 結　論

力学から導かれた不可逆性を分類してみると次の2つに分けられる。一つは量子力学に固有なもので観測と結びついている。上に述べたmaster equationはこの部類に入る。もう一方は2つ以上のsubsystemが相互作用をしている場合に注目しているsubsystemの分布関数にtotal systemの分布関数をreduceし，そしてreduceして得られた分布関数について閉じた方程式を出すことによって生ずる。これは量子力学，古典力学に共通なものである。N体の分布関数を1体の分布関数にreduceすること，（x, p)の関数である分布関数をPの関数だけにreduceすること，spin-lattice系のdensity matrixをspin系のdensity matrixにreduceすること[14]等はこの部類に入る。

前者が量子力学だけの効果であるのは，量子力学と古典力学の本質的な違

いに上る。量子統計はアンサンブルとしての統計性と，量子力学独自の統計性をもっているためである。又古典力学においては，観測は素に影響を与えないが，量子力学では影響を与える。

謝　　辞

種々の御指導をいただいた加藤先生に感謝いたします。

Appendix

(2.17)式の証明はいろいろ考えられるが，ここではFalk and Adler の方法を示す。

まず次式が成立することを証明する。

$$\langle\alpha|\rho\,\ell og\,\rho|\alpha\rangle \leq \langle\alpha|\rho|\alpha\rangle\,\ell og\,\langle\alpha|\rho|\alpha\rangle \qquad (A.\ 1)$$

証明〕 $x\,\ell og\,x$ は $x \geq 0$ で下に凸だから，ある $\overline{x} > 0$ について次式が成り立つ。

$$x\,\ell og\,x \geq \overline{x}\,\ell og\,\overline{x} + (x-\overline{x})(1+\ell og\,\overline{x}) \qquad (A.\ 2)$$

不連続な値をとる集合 $\{x_r \mid x_r \geq 0\}$, $\{p_r \mid p_r \geq 0,\ \sum_r p_r = 1\}$ を考え，次式で平均値を定義する。

$$\langle g\rangle = \sum_r p_r\, g(x_r)$$

ここで $g(x)$ に $0 \leq x <$ で定義されているとする。(A. 2)式で $\overline{x} = \langle x\rangle = \sum_r p_r x_r$ とおけば，

$$\langle x\,\ell og\,x\rangle \geq \langle x\rangle\,\ell og\,\langle x\rangle \qquad (A.\ 3)$$

次に ρ を diagonal にする表示を $|\ell\rangle$ とし，その固有値を ρ_l とすると，

$$\langle\alpha|\rho|\alpha\rangle = \sum_\ell |\langle\ell|\alpha\rangle|^2$$

ρ の意味から明らかなように $\rho_\ell \geq 0$ そして

$$|\langle \ell | \alpha\rangle|^2 \geq 0 \qquad \sum_{\ell} |\langle \ell | \alpha\rangle|^2 = 1$$

故に（A．3）において

$$p_r = |\langle r | \alpha\rangle|^2 \quad , \quad \langle x\rangle = \langle \alpha | \rho | \alpha\rangle = \sum_{\ell} p_\ell \rho_\ell$$

$$\langle x \log x\rangle = \sum_{\ell} p_\ell \rho_\ell \log \rho_\ell$$

とおけば，（A．1）は証明された。従って（A．1）を，αについて和をとれば，

$$\sum_{\alpha} \langle \alpha | \rho \log \rho | \alpha\rangle \geq \sum_{\alpha} \langle \alpha | \rho | \alpha\rangle \log \langle \alpha | \rho | \alpha\rangle$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \alpha | \rho_d | \alpha\rangle \log \langle \alpha | \rho_d | \alpha\rangle$$

ここでρ_d はα表示でのαの diagonal part である。故に

$$T_r\,[\rho \log \rho] \geq T_r\,[\rho_d \log \rho_d]$$

文　献

1) L. Van . Hove . Physica 21 (1955) 517

2) L. Van . Hove 。 Physica 23 (1957) 441

3) A. Janner Helv 。phys : Acta . 35 (1962) 47

4) R. J. Swenson J . math . phys . 3 (1962) 1017

5) R. Zwanzig J . chem . phys . 33 (1960) 1338

6) I. Prigogine and P . Résibois physice 27 (1961) 629
Van Hove master equation とPrigogine master equationの比較は，
P . Résibois Physice 29 (1963) 721

7) W. Pauli Festschrift zum 60 Geburtstage A . Sommerfelds ,
Hirzel (Leipzig 1928) p 30

8) A. Janner, L. Van Hove and E. Verboven Physica 28 (1962) 1341
L. Van Hove and E. Verboven Physica 27 (1961) 418
J. Hijmans Physica 27 (1961) 433
9) E. T. Jaynes Phys. Rev. 106 (1957) 620, 108 (1957) 171
E. T. Jaynes in Statistical Physics W. A. Benjamin Inc. New York 1963.
10) J. von Neumann Mathematical Foundations of Quantum Mechanics Princeton Univ. Press. 1955
11) R. Zwanzig Physica 30 (1964) 1109
12) A. Hobson Am. J. phys. 34 (1966) 411
J. chem. Phys. 45 (1966) 1352 46 (1967) 1365
13) Van Kampen in Fundamental Problems in Statistical Mechanics North-Holland Pub. Co. Amsterdam 1962
14) T. Shimizu 物性研究 10 (1968) 6
15) H. Falk and E. Adler phys. Rev. 168 (1968) 185